

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2001年 5月11日

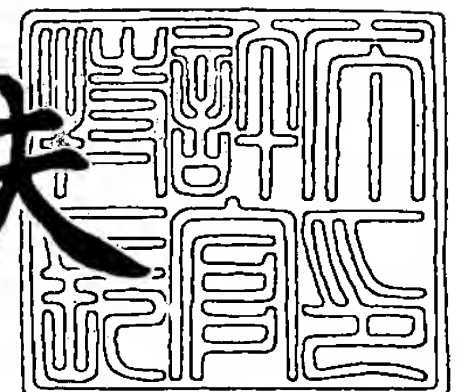
出願番号  
Application Number: 特願2001-141514  
[ST. 10/C]: [JP 2001-141514]

出願人  
Applicant(s): 松下電器産業株式会社

2004年 6月15日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3051376

【書類名】 特許願

【整理番号】 2205020073

【提出日】 平成13年 5月11日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 4/04

【発明者】

    【住所又は居所】 長野県上田市上田原 1 0 8 8 - 7

    【氏名】 藤松 仁

【発明者】

    【住所又は居所】 長野県伊那市大字伊那郡 5 7 0 2 - 2

    【氏名】 飯島 孝志

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

    【氏名】 白根 隆行

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

    【氏名】 芳澤 浩司

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

    【氏名】 越名 秀

【特許出願人】

    【識別番号】 000005821

    【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100080827

【弁理士】

【氏名又は名称】 石原 勝

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-198170

【出願日】 平成12年 6月30日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011958

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9006628

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電池用電極板とその製造方法及びこれらを用いた非水電解液二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極板または負極板の絶縁層として用いるポリオレフィン系樹脂に溶媒を混合する工程と、

前記ポリオレフィン系樹脂と溶媒との混合物を、前記ポリオレフィン系樹脂の一部あるいは全体が溶融する温度で加熱して、全体として粘度の高いゲル化したゲル状溶液を作製する工程と、

前記ゲル状溶液を正極板または負極板の表面に塗布して絶縁層を形成する工程と、

前記絶縁層を形成した正極板または負極板を加熱する乾燥工程とを有していることを特徴とする電池用電極板の製造方法。

【請求項 2】 所定の温度に加熱することによって作製したゲル状溶液を、急激に冷却した後に、正極板または負極板に塗布し、電極板と絶縁層が一体化するようにした請求項 1 に記載の電池用電極板の製造方法。

【請求項 3】 乾燥工程における加熱温度を、ゲル状溶液中の溶媒の沸点以上で、かつポリオレフィン系樹脂の融点以下に設定した請求項 1 または 2 に記載の電池用電極板の製造方法。

【請求項 4】 絶縁層としてポリエチレンを用い、このポリエチレンを溶媒と混合すると共にポリエチレンが十分に均一に溶解する温度に加熱してゲル状溶液を作製するようにした請求項 1 ～ 3 いずれか一項に記載の電池用電極板の製造方法。

【請求項 5】 絶縁層に用いるポリエチレンの形状が繊維状であることを特徴とする請求項 4 に記載の電池用電極板の製造方法。

【請求項 6】 請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の製造方法により作製された電池用電極板。

【請求項 7】 請求項 6 に記載の電池用電極板を備えた非水電解液二次電池。

【請求項 8】 ポリオレフィン系樹脂を溶媒に混合する工程と、  
この混合物をポリオレフィン系樹脂の一部あるいは全体が溶融する温度に加熱して、全体として粘度の高いゲル状にしたゲル状溶液に作製する工程と、  
ポリオレフィン系樹脂単独状態からゲル状溶液に至る任意の段階において、ポリオレフィン系樹脂にフッ素系樹脂及び／又はイミド系樹脂を添加する工程と、  
前記ゲル状溶液を正極板又は負極板の表面に塗布する工程と、  
ゲル状溶液が塗布された正極板又は負極板を加熱してゲル状溶液を正極板又は負極板の絶縁層に形成する乾燥工程とを有することを特徴とする電池用電極板の製造方法。

【請求項 9】 溶媒に混合したフッ素系樹脂及び／又はイミド系樹脂を、ポリオレフィン系樹脂を溶媒に混合した混合物に添加する請求項 8 に記載の電池用電極板の製造方法。

【請求項 1 0】 溶媒に混合したフッ素系樹脂及び／又はイミド系樹脂を、ゲル状溶液に添加する請求項 8 に記載の電池用電極板の製造方法。

【請求項 1 1】 ポリオレフィン系樹脂にフッ素系樹脂及び／又はイミド系樹脂を添加し、これを溶媒に混合する請求項 8 に記載の電池用電極板の製造方法。

【請求項 1 2】 加熱することによって作製されたゲル状溶液を急激に冷却した後に正極板または負極板に塗布するようにした請求項 8 ～ 1 1 いずれか一項に記載の電池用電極板の製造方法。

【請求項 1 3】 乾燥工程における加熱温度を、ゲル状溶液中の溶媒の沸点以上で、かつポリオレフィン系樹脂の融点以下に設定した請求項 8 ～ 1 2 いずれか一項に記載の電池用電極板の製造方法。

【請求項 1 4】 ポリオレフィン系樹脂としてポリエチレンを用いた請求項 8 ～ 1 3 いずれか一項に記載の電池用電極板の製造方法。

【請求項 1 5】 ポリエチレンの形状が繊維状であることを特徴とする請求項 1 4 に記載の電池用電極板の製造方法。

【請求項 1 6】 フッ素系樹脂としてポリフッ化ビニリデン樹脂を用いる請求項 8 ～ 1 5 いずれか一項に記載の電池用電極板の製造方法。

【請求項 1 7】 イミド系樹脂としてポリイミド樹脂を用いる請求項 8 ～ 1 5 いずれか一項に記載の電池用電極板の製造方法。

【請求項 1 8】 請求項 8 ～ 1 7 のいずれかに記載の製造方法により作製された電池用電極板。

【請求項 1 9】 請求項 1 8 に記載の電池用電極板を備えた非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、主として非水電解液二次電池における正、負の電極板を製造する方法に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

近年、A V 機器あるいはパソコン等の電子機器のポータブル化、コードレス化が急速に進んでおり、これらの駆動用電源として小型、軽量で高エネルギー密度を有する二次電池への要求が高まっている。この中でリチウムを活物質とするリチウム二次電池に代表される非水電解液二次電池はとりわけ高電圧、高エネルギー密度を有する電池として期待が大きい。この非水電解液二次電池の正極板、負極板、セパレータは、それぞれ独立に構成されており、一般的にセパレータの面積が最も広く、負極板、正極板の順に狭くする必要がある。従ってセパレータのみの面積部分が存在する。その結果としてセパレータの電池容量に関与しない部分が電池空間を大きく占めることとなり電池の単位体積あたりの放電容量を低減させることになる。またセパレータはポリエチレンやポリプロピレンから製造されている。

【 0 0 0 3 】

さらにセパレータ、正極板及び負極板、それぞれが独立に存在しているため、セパレータと正極板または負極板との間に隙間が生じる。そのため充放電中の電極板表面と電解液等の反応により発生したガスが、その隙間に溜まり、電池特性を劣化させることもある。

## 【0 0 0 4】

電極板とセパレータが一体化している例には熱溶着を用いる場合と、本発明のように電極板上に絶縁層を塗布する場合がある。熱溶着を用いる例ではポリマー電池の工程が挙げられる（米国特許 5 4 6 0 9 0 4 号）。ここでは、セパレータと電極板をそれぞれ個別に作製し熱溶着により、電極板とセパレータを一体化している。さらに、セパレータを多孔性膜とするため、セパレータ成膜時に可塑剤を含有させ、熱溶着後に可塑剤を抽出する工程を有する。そのため、工程が非常に複雑になり、生産性の低下やコスト増加で不利となる。

## 【0 0 0 5】

一方、電極板上に絶縁層を塗布する例として、特開平 1 0 - 5 0 3 4 8 号公報、特開平 1 1 - 2 8 8 7 4 1 号公報等に記載されるものがある。特開平 1 0 - 5 0 3 4 8 号公報では、電極板に加熱溶解したポリエチレンワックスを塗布し、その後サーマルヘッド等を用いて孔をあけている。すなわち、この方法では、塗布した樹脂層はいずれの場合にも均質膜になり、セパレータとして機能させるには何らかの方法で孔をあけて多孔膜とする必要があるからである。当該公報にも孔を何らかの方法であけることが記載されている。また、特開平 1 1 - 2 8 8 7 4 1 号公報には、高分子材料を溶媒に溶解させ塗布を行う一般的な高分子フィルム生成法が記載されている。しかしながら、ポリエチレン等のポリオレフィン系樹脂に対し溶解性に富んだ溶媒がなく、このような一般的な方法では絶縁層膜の作製は極めて困難である。そのため、当該公報においても高分子材料としてポリオレフィン系樹脂が挙げられていない。

## 【0 0 0 6】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記従来の課題に鑑みてなされたもので、比較的安価で、かつ電池に対し安定な素材であるポリエチレンなどのポリオレフィン系樹脂をセパレータとして使用しながらも、正極板または負極板に前記ポリオレフィン系樹脂を塗布して、正極板または負極板と絶縁層を一体化し、電池内空間に占めるセパレータのみの体積をなくし、かつ正極板または負極板と絶縁層の界面接合を向上させることにより電池特性を向上させることができる電池用電極板の製造方法を提供する



ことを目的としている。

#### 【0 0 0 7】

##### 【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本願第 1 発明に係る電池用電極板の製造方法は、正極板または負極板の絶縁層として用いるポリオレフィン系樹脂に溶媒を混合する工程と、前記ポリオレフィン系樹脂と溶媒との混合物を、前記ポリオレフィン系樹脂の一部あるいは全体が溶融する温度で加熱して、全体として粘度の高いゲル化したゲル状溶液を作製する工程と、前記ゲル状溶液を正極板または負極板の表面に塗布して絶縁層を形成する工程と、前記絶縁層を形成した正極板または負極板を加熱する乾燥工程とを有していることを特徴としている。

#### 【0 0 0 8】

この電池用電極板の製造方法では、従来セパレータが最も大きな面積を占めていたのに対し、セパレータに相当する絶縁層と正極板または負極板の面積を等しくできるため、セパレータのみが占めていた部分を利用できるようになり、電池単位体積あたりの放電容量を向上させることができる。

#### 【0 0 0 9】

また、絶縁層と正極板または負極板が一体化しているため、従来のセパレータよりも界面の接合が改善され、電池特性を向上させることができる。

#### 【0 0 1 0】

上記発明において、所定の温度に加熱することによって作製したゲル状溶液を、室温以下、例えば 3 0 ℃ ～ - 1 7 3 ℃ の温度まで急激に冷却（温度差を 1 0 0 ℃ 以上にすることが望ましい。）した後に、正極板または負極板に塗布することが望ましい。これにより、ゲル状溶液を徐々に冷却した場合には、冷却過程における冷却時間や温度差などの温度履歴に伴って冷却後のゲル状溶液の品質にばらつきが生じるのに対し、急激に冷却することによって冷却時のポリオレフィン系樹脂のゲル化状態を一定にして、常に同一品質を確実に維持したゲル状溶液を再現性良く得ることができ、実用化に際して生産性が向上すると共に、乾燥工程などにおける温度設定が容易となる。

#### 【0 0 1 1】



また、上記発明の乾燥工程における加熱温度を、ゲル状溶液中の溶媒の沸点以上で、かつポリオレフィン系樹脂の融点以下に設定することが望ましい。これにより、乾燥時にポリオレフィン系樹脂の表面とその近傍に一部溶出したポリオレフィン系樹脂が析出する。これらが相互に結合して多孔質層となり、正極板と負極板の絶縁層となるとともに熱処理設備を簡単なものとできる。

#### 【 0 0 1 2 】

さらに上記発明において、絶縁層としてポリエチレンを用い、このポリエチレンを溶媒と混合すると共にポリエチレンが十分に均一に溶解する温度、例えば 30℃～140℃の温度に加熱してゲル状溶液を作製すれば、最も好ましい電極板を作製できることが確認させている。

#### 【 0 0 1 3 】

加えて、前記絶縁層として用いるポリエチレンの形状が繊維状である場合、正極板または負極板との結着性が良く、より好ましい。

#### 【 0 0 1 4 】

上記発明を用いて作製した電極板を用いた電池は、従来の電池よりも極板面積を広く設計できるため、セパレータのみが占有していた体積に相当する部分に活物質を入れられるため電池の単位体積あたりの放電容量が向上する。

#### 【 0 0 1 5 】

また、本願第 2 発明に係る電池用電極板の製造方法は、ポリオレフィン系樹脂を溶媒に混合する工程と、この混合物をポリオレフィン系樹脂の一部あるいは全体が溶融する温度に加熱して、全体として粘度の高いゲル状にしたゲル状溶液に作製する工程と、ポリオレフィン系樹脂単独状態からゲル状溶液に至る任意の段階においてポリオレフィン系樹脂にフッ素系樹脂及び／又はイミド系樹脂を添加する工程と、前記ゲル状溶液を正極板又は負極板の表面に塗布する工程と、ゲル状溶液が塗布された正極板又は負極板を加熱してゲル状溶液を正極板又は負極板の絶縁層に形成する乾燥工程とを有することを特徴とする。

#### 【 0 0 1 6 】

この第 2 発明に係る電極板の製造方法によれば、ポリオレフィン系樹脂を主体として形成される絶縁層の耐熱温度を向上させることができる。ポリオレフィン

系樹脂は樹脂の中では溶融温度が低く、ユーザの誤った使用などにより電池がポリオレフィン系樹脂の溶融温度を越える高温環境下に曝されたときにポリオレフィン系樹脂は溶融して変形滴下する恐れがあるが、溶融温度の高いフッ素系樹脂及び／又はイミド系樹脂が添加されていることにより樹脂の粒子間が互いに連結された状態が得られ、溶融していないフッ素系樹脂及び／又はイミド系樹脂によりポリオレフィン系樹脂の変形滴下が防止される。

#### 【 0 0 1 7 】

上記第 2 発明のポリオレフィン系樹脂にフッ素系樹脂及び／又はイミド系樹脂を添加するには、溶媒に混合したフッ素系樹脂及び／又はイミド系樹脂を、ポリオレフィン系樹脂を溶媒に混合した混合物に添加する方法、あるいは溶媒に混合したフッ素系樹脂及び／又はイミド系樹脂を、ゲル状溶液に添加する方法、あるいはポリオレフィン系樹脂にフッ素系樹脂及び／又はイミド系樹脂を添加し、これを溶媒に混合する方法を採用することができる。

#### 【 0 0 1 8 】

また、上記第 2 発明において、加熱することによって作製されたゲル状溶液を急激に冷却した後に正極板または負極板に塗布するのが望ましく、ゲル状溶液の品質を一定にして再現性よく得ることができ、乾燥工程における温度設定が容易となる。

#### 【 0 0 1 9 】

また、乾燥工程における加熱温度を、ゲル状溶液中の溶媒の沸点以上で、かつポリオレフィン系樹脂の融点以下に設定することが望ましく、絶縁層として必要な多孔性膜の形成に有効となる。

#### 【 0 0 2 0 】

また、ポリオレフィン系樹脂としてポリエチレンが絶縁層の形成に好適であり、特にその形状を繊維状にすることにより正極板又は負極板との結着性がよく、より好ましい状態が得られる。

#### 【 0 0 2 1 】

また、フッ素系樹脂としてはポリフッ化ビニリデン樹脂、イミド系樹脂としてはポリイミド樹脂を用いるのが好適である。

## 【 0 0 2 2 】

上記第 2 発明に係る製造方法により作製された電池用電極板は耐熱温度が高く、これを用いて製作される非水電解液二次電池は、ユーザの誤った使用あるいは保管によって高温状態に曝された場合における安全性を向上させることができる。

## 【 0 0 2 3 】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明の好ましい実施の形態について図面を参照しながら説明する。

## 【 0 0 2 4 】

図 1 は本発明の電池用電極板の製造方法を具現化するための製造工程を工程順に示した工程図であり、この工程図は、各工程をわかりやすく模式的に図示したものである。先ず (a) の工程では、絶縁層として用いるゲル状溶液 5 を作製するのに必要なポリオレフィン系樹脂 1 として、繊維状のポリエチレン粉末を被加熱容器 2 内に入れ、さらにトルエン、デカリン、テトラクロロエタン、キシレン、ジクロロベンゼンまたは N-メチルピロリドンのうちいずれかを有機溶媒 3 として被加熱容器 2 内に入れる。このとき、被加熱容器 2 内では、ポリオレフィン系樹脂 1 が溶媒 3 に対して溶解するのではなく混合されるだけである。またポリオレフィン系樹脂 1 として用いるポリエチレンは、撥水性および撥油性が低く、かつ耐薬品性にすぐれていることから有機溶媒 3 中でも不活性である。

## 【 0 0 2 5 】

次に (b) に示すように、被加熱容器 2 は、ガラス封印された状態で加熱室 4 内に収納されて、内部のポリオレフィン系樹脂 1 および溶媒 3 が所定の温度になるまで加熱される。ここでポリオレフィン系樹脂 1 は溶媒 3 の存在によって融点が低下しており、上記所定の温度はポリオレフィン系樹脂 1 の融点以下であってポリオレフィン系樹脂 1 の一部又は全体が溶融する温度に設定される。この所定の温度はポリオレフィン系樹脂 1 がポリエチレンである場合に、140℃が最も好ましい。これによりポリオレフィン系樹脂 1 としてのポリエチレンは、その一部又は全体が溶媒 3 中に溶けだして、全体として粘度の高い溶液状にゲル化し、ゲル状溶液 5 を作製する。

## 【0 0 2 6】

続いて、ゲル状溶液 5 は、例えば (c) に示すように、被加熱容器 2 を氷水 6 に浸漬する急冷手段により、急激にほぼ 0℃の温度に低下するように冷却される。このようにゲル状溶液 5 を急激に冷却した場合には、冷却時のポリエチレンゲル化状態を均一化して、常に同一品質を確実に維持したゲル状溶液 5 を再現性良く得ることができ、実用化に際して生産性が向上すると共に、後述する乾燥工程などにおける温度設定が容易となる。これに対し、ゲル状溶液 5 を徐々に冷却した場合には、その冷却過程における冷却時間や温度差などの温度履歴に伴って冷却後のゲル状溶液 5 の品質にばらつきが生じる。

## 【0 0 2 7】

上記ゲル状溶液 5 は (d) に示すように、一旦常温とされた後に、(e) に示すように正極板または負極板 7 の両側表面上に加圧しながら所定の厚みに塗着されることにより絶縁層 8 が形成される。

## 【0 0 2 8】

続いて、絶縁層 8 が形成された正極板または負極板 7 は (f) に示すように、乾燥室 9 内に収容して加熱される。このとき乾燥室 9 の温度はゲル状溶液 5 中の溶媒の融点以上であって、ポリオレフィン系樹脂 1 の融点以下に設定される。ゲル状溶液 5 は、上記温度で加熱されることにより内部に含有される溶媒が蒸発飛散するのに伴ってポリオレフィン系樹脂 1 の表面とその近傍に一部溶出したポリオレフィン系樹脂が析出する。これらが相互に結合して多孔質となり、多孔性の絶縁層 8 を形成することができる。最後に、この電極板を所定の寸法に打ち抜き、または切断することにより、所定の電池用電極板となる。

## 【0 0 2 9】

上記工程を経て得られた電極板は正極または負極がセパレータに相当する絶縁層と一体となっているため、極板面積を大きくすることができ、電池単位体積あたりの放電容量が向上する。

## 【0 0 3 0】

また、正極板または負極板と絶縁層との界面の接合性の向上により、電池特性が向上する。

## 【 0 0 3 1 】

なお、上記実施の形態では、ポリオレフィン系樹脂 1 としてポリエチレンを用いる場合を例示して説明したが、このポリオレフィン系樹脂 1 としてはポリエチレン以外の結晶性を有するポリオレフィン系樹脂、例えばポリプロピレン、ポリメチルペンテン、ポリブテンなどを用いても、ゲル化可能な適当な溶媒 3 を選定することによって上述と同様の効果を得ることができる。

## 【 0 0 3 2 】

次に本発明者らが試みて好ましい結果を得ることができた実施例について説明する。

## 【 0 0 3 3 】

## 〔第 1 の実施例〕

ポリオレフィン系樹脂 1 として高密度ポリエチレン粉末と、溶媒 3 としてジクロロベンゼンとを混合し、これらの全体が 1 1 5 °C に昇温するまで加熱してポリエチレンの表面のみが粘性を帯びた状態のゲル状溶液 5 を作製した。なお、使用した高密度ポリエチレンの物性は密度が 0 . 9 4 g / c m<sup>3</sup> で、分子量が 1 2 5 0 0 0 である。上記ゲル状溶液 5 を 0 °C に急冷した後、グラファイトを活物質とした負極板上に塗布した。この電極板を乾燥した後切断してリチウム二次電池用の負極板を得た。正極板は活物質に L i C o O<sub>2</sub> を用いた。

## 【 0 0 3 4 】

これらの電極板を用いて電池を作製したところ、通常のセパレータを用いた電池よりも電池単位体積あたりの放電容量が向上し、高負荷特性にも優れた電池が得られた。

## 【 0 0 3 5 】

なお、以下に説明する各実施例は上記第 1 の実施例における一部のみを変更するものであるため、以下の各実施例の説明では、第 1 の実施例に対して変更した内容のみを列記することにする。

## 【 0 0 3 6 】

## 〔第 2 の実施例〕

溶媒 3 としてテトラリンを用い、この溶媒 3 とポリエチレン粉末との混合物を

、これらの全体が 1 0 5 °C に昇温するまで加熱した。

【 0 0 3 7 】

〔第 3 の実施例〕

溶媒 3 としてデカリンを用い、この溶媒 3 とポリエチレン粉末との混合物を、これらの全体が 1 1 0 °C に昇温するまで加熱した。

【 0 0 3 8 】

〔第 4 の実施例〕

ポリオレフィン系樹脂 1 として、低密度ポリエチレン粉末を用い、この低密度ポリエチレンと溶媒 3 の混合物を、これらの全体が 9 0 °C に昇温するまで加熱した。なお、使用した低密度ポリエチレンの物性は、密度が  $0.92 \text{ g/cm}^3$  で、分子量が 1 1 5 0 0 0 である。この実施例において低密度のポリエチレンを用いれば 9 0 °C の比較的低温度の加熱でゲル状溶液 5 が得られるので産業的に有利と思われる。

【 0 0 3 9 】

〔第 5 の実施例〕

ポリオレフィン系樹脂 1 として、ポリプロピレン粉末（融点 1 5 8 ~ 1 6 0 °C）を用い、このポリプロピレン粉末と溶媒 3 の混合物を、これらの全体が 1 4 0 °C に昇温するまで加熱した。

【 0 0 4 0 】

〔第 6 の実施例〕

ポリオレフィン系樹脂 1 として、ポリメチルペンテン粉末を用い、このポリメチルペンテン粉末と溶媒 3 の混合物を、これらの全体が 1 5 0 °C に昇温するまで加熱した。

【 0 0 4 1 】

〔第 7 の実施例〕

ポリオレフィン系樹脂 1 として、ポリブテン粉末（融点 1 2 6 ~ 1 2 8 °C）を用い、このポリブテン粉末と溶媒 3 の混合物を、これらの全体が 1 2 0 °C に昇温するまで加熱した。

【 0 0 4 2 】



## 〔第 8 の実施例〕

上記ゲル状溶液 5 を  $\text{LiCoO}_2$  を活物質とする正極板または負極板に塗布した。

## 【0 0 4 3】

これら各実施例により得られた電池用電極板を用いた非水電解液二次電池においても、所要の充放電サイクル寿命を確保でき、かつ良好な保存特性が得られると共に、放電容量が向上したことを確認することができた。またいずれの電池においても、ポリエチレン製のセパレータを用いた場合と比較して安価に作製することができる。

## 【0 0 4 4】

ところで、電池はユーザの手に渡ってしまうと如何なる環境に置かれるか予測できない。例えば、電池を装着した携帯電子機器が暖房機や加熱機あるいは火のそばに置かれていたような場合に、電池としては異常な高温に曝されることになる。そんなときにも電池が破裂したり発火したりしないよう安全の確保が要求されており、その指針として U L 安全規格があり、厳しい安全条件が規定されている。「家庭用及び商用バッテリーに関する U L 安全規格 (U L 2 0 5 4)」に定められた環境テストの中に加熱テストがあり、電池を  $150 \pm 2^\circ\text{C}$  の温度環境まで上昇させ、この状態を 10 分間維持した後でも電池に発火または爆発が生じないことと規定されている。このような電池としては高温の環境下で比較的長時間にわたって放置された場合においても安全が確保されるようにするには、前述した絶縁層 8 の耐熱性を向上させることが重要となる。

## 【0 0 4 5】

本発明の第 2 及び第 3 の各実施の形態は、耐熱性の高い絶縁層を形成するために、第 1 の実施の形態で示したポリオレフィン系樹脂に、フッ素系樹脂及び／又はイミド系樹脂を添加したもので、前記 U L 安全規格に定められた加熱テストをクリアする非水電解液二次電池を構成することができる。

## 【0 0 4 6】

以下、第 2 及び第 3 の各実施の形態に係る電池用電極板の製造方法について説明する。尚、以下に示す第 2 及び第 3 の各実施の形態では、製造方法の工程手順



をフローチャートとして示しているが、混合、加熱、冷却、乾燥等を実施するための構成は第 1 の実施の形態において図 1 に示した状態と共通する。

#### 【0 0 4 7】

図 2 は、第 2 の実施の形態に係る電池用電極板の製造工程を示すフローチャートである。まず、第 1 の工程（S 1）において、ポリオレフィン系樹脂を溶媒に混合する。具体的にはポリオレフィン系樹脂として、粉末状のポリエチレン、ポリプロピレン等、好ましくは繊維状の粉末を適用することができ、溶媒としてはトルエン、N-メチルピロリドン等を適用することができる。ここでは繊維状粉末のポリエチレンと N-メチルピロリドンとの組み合わせを適用した。この工程は第 1 の実施の形態において図 1（a）に示した工程と共通する。

#### 【0 0 4 8】

また、第 2 の工程（S 2）において、粉末状のフッ素系樹脂及び／又はイミド系樹脂に溶媒を混合する。具体的にはフッ素系樹脂としてポリフッ化ビニリデン、溶媒として N-メチルピロリドンの組み合わせ、イミド系樹脂としてポリイミド、溶媒としてアセトンの組み合わせを適用することができる。これらの組み合わせにおける溶媒は樹脂の一部あるいは全体を溶融させるものが好適であって、特にその種類を限定するものではない。ここではフッ素系樹脂としてポリフッ化ビニリデン、溶媒として N-メチルピロリドンを適用し、ポリフッ化ビニリデンの表面が N-メチルピロリドンにより溶融した状態の混合物に作製した。尚、ポリオレフィン系樹脂に対するフッ素系樹脂及び／又はイミド系樹脂の添加割合は、ポリオレフィン系樹脂の 5 % 以上、好ましくは 1 0 % 以上とする。また、第 1 及び第 2 の各工程（S 1、S 2）は、いずれが先でも平行した作業であってもよい。

#### 【0 0 4 9】

次に、第 3 の工程（S 3）において、上記第 1 の工程によって作製されたポリオレフィン系樹脂と溶媒との混合物に、第 2 の工程によって作製されたフッ素系樹脂及び／又はイミド系樹脂と溶媒との混合物を添加して 2 種混合物を作製する。この 2 種混合物では、ポリエチレンは N-メチルピロリドンに溶融せず混合されただけの状態、ポリフッ化ビニリデンはその表面が溶融した状態で混合されて

いる。

#### 【 0 0 5 0 】

次に、第 4 の工程（S 4）において、前記 2 種混合物をポリオレフィン系樹脂融点以下であってポリオレフィン系樹脂の一部又は全体が溶融する温度に加熱する。ここではポリオレフィン系樹脂がポリエチレンであるので、1 4 0℃が最も好ましい温度である。この加熱によりポリエチレンはその一部又は全体が溶媒中に溶けだし、その中に表面が溶融したポリフッ化ビニリデンが混合して、全体として粘度の高い溶液状にゲル化になったゲル状溶液となる。

#### 【 0 0 5 1 】

次に、第 5 の工程（S 5）において、ゲル状溶液を急激にほぼ 0℃の温度に低下するように冷却する。このようにゲル状溶液を急激に冷却した場合には、冷却時のポリエチレンゲル化状態を均一化して、常に同一品質を確実に維持したゲル状溶液を再現性良く得ることができ、実用化に際して生産性が向上すると共に、後述する乾燥工程などにおける温度設定が容易となる。

#### 【 0 0 5 2 】

次に、第 6 の工程（S 6）において、ゲル状溶液を一旦常温とした後に、正極板または負極板 7 の両側表面上に加圧しながら所定の厚みに塗着する

続いて、第 7 の工程（S 7）において、ゲル状溶液が塗布された正極板または負極板を加熱する乾燥工程が実施される。このときの加熱温度はゲル状溶液中の溶媒の融点以上であって、ポリオレフィン系樹脂の融点以下に設定される。正極板または負極板が前記温度で加熱されることにより、ゲル状溶液は内部に含有される溶媒が蒸発飛散するのに伴ってポリオレフィン系樹脂の表面とその近傍に一部溶出したポリオレフィン系樹脂が析出する。これらが相互に結合して多孔質となり、多孔性の絶縁層に形成される。

#### 【 0 0 5 3 】

この加熱により溶媒が飛散してフッ素系樹脂及び／又はイミド系樹脂を含むポリオレフィン系樹脂が固体状態になった絶縁層が正極板又は負極板上に形成されるので、この電極板を所定の寸法に打ち抜き、または切断することにより、所定の電池用電極板が得られる。

## 【 0 0 5 4 】

上記工程を経て得られた電極板は正極または負極がセパレータに相当する絶縁層と一体となっているため、極板面積を大きくすることができ、電池単位体積あたりの放電容量が向上する。また、正極板または負極板と絶縁層との界面の接合性の向上により、電池特性が向上する。

## 【 0 0 5 5 】

また、上記第 2 の実施の形態により製造された電極板は、ポリオレフィン系樹脂にフッ素系樹脂及び／又はイミド系樹脂が添加されているので耐熱性が向上し、この電極板を用いて製作された電池が高温に曝されたときの安全性を確保することができる。即ち、少なくともその表面が溶融したポリオレフィン系樹脂とフッ素系樹脂及び／又はイミド系樹脂とは互いの溶融した部分で連結された状態となるので、電池が高温環境に曝され、その温度がポリオレフィン系樹脂の溶融温度を越えてポリオレフィン系樹脂が溶融する状態となっても溶融温度の高いフッ素系樹脂及び／又はイミド系樹脂との連結により溶融に伴う流動が阻止され、絶縁層が流動することによる内部短絡等が防止される。

## 【 0 0 5 6 】

尚、上記第 2 の実施形態においては、ポリオレフィン系樹脂にフッ素系樹脂及び／又はイミド系樹脂を添加するのに、各樹脂をそれぞれ溶媒に混合した後に各混合物を混ぜ合わせているが、各樹脂が粉末の状態に混合し、その混合物を溶媒に混ぜ合わせるようにしても、ポリオレフィン系樹脂にフッ素系樹脂及び／又はイミド系樹脂を添加したゲル状溶液を作製することができる。

## 【 0 0 5 7 】

次に、本発明の第 3 の実施の形態に係る電極板の製造方法について、図 3 に示すフローチャートを参照して説明する。尚、第 1 及び第 2 の実施形態と共通する工程については、その説明は概略に止める。

## 【 0 0 5 8 】

図 3 において、第 1 の工程（S 1 1）から第 3 の工程（S 1 4）までの手順は第 1 の実施の形態の手順と同様である。まず、ポリオレフィン系樹脂を溶媒に混合し（S 1 1）、この混合物を加熱してポリオレフィン系樹脂の一部又は全体が

溶解するようにしてゲル状溶液を作製する（S 1 2）。続いて、このゲル状溶液を急激に冷却して品質の安定化を図る（S 1 3）。

#### 【0 0 5 9】

次に、フッ素系樹脂及び／又はイミド系樹脂を溶媒に混合する（S 1 4）。前述したように溶媒はフッ素系樹脂及び／又はイミド系樹脂の一部又は全体を溶解するものが適用され、フッ素系樹脂及び／又はイミド系樹脂は少なくともその表面が溶媒に溶解した状態の混合物が得られる。

#### 【0 0 6 0】

次いで、この混合物を前記ゲル状溶液に添加混合してゲル状混合溶液を作製する（S 1 5）。ゲル状溶液中では第 2 の工程における加熱によりポリオレフィン系樹脂は、その一部または全体が溶媒に溶解しており、一方、そこに添加されたフッ素系樹脂及び／又はイミド系樹脂も、その一部または全体が溶媒に溶解しているので、混合されたとき溶解部分で互いに連結された状態となったゲル状混合溶液が作製される。

#### 【0 0 6 1】

次に、このゲル状混合溶液を正極板又は負極板に所定の厚さになるように塗着し（S 1 6）、正極板又は負極板を加熱する乾燥工程により塗着されたゲル状混合溶液から溶媒を蒸発させて多孔質の絶縁層に形成する（S 1 7）。この加熱により溶媒が飛散してフッ素系樹脂及び／又はイミド系樹脂を含むポリオレフィン系樹脂が固体状態になった絶縁層が正極板又は負極板上に形成されるので、この電極板を所定の寸法に打ち抜き、または切断することにより、所定の電池用電極板が得られる。

#### 【0 0 6 2】

上記第 3 の実施の形態により製造された電極板は、第 2 の実施の形態の場合と同様にポリオレフィン系樹脂にフッ素系樹脂及び／又はイミド系樹脂が添加されているので耐熱性が向上し、この電極板を用いて製作された電池が高温に曝されたときの安全性を確保することができる。

#### 【0 0 6 3】

#### 【発明の効果】

以上説明したように、本発明の電池用電極板の製造方法によれば、極板面積を大きくできるので、電池単位体積あたりの放電容量を向上させることができ、正極板または負極板とセパレータに相当する絶縁層界面との接合が改良されるため、サイクル特性等の電池特性を改善することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の第 1 の実施の形態に係る電池用電極板の製造工程を示す工程図。

【図 2】

本発明の第 2 の実施の形態に係る電池用電極板の製造方法の手順を示すフローチャート。

【図 3】

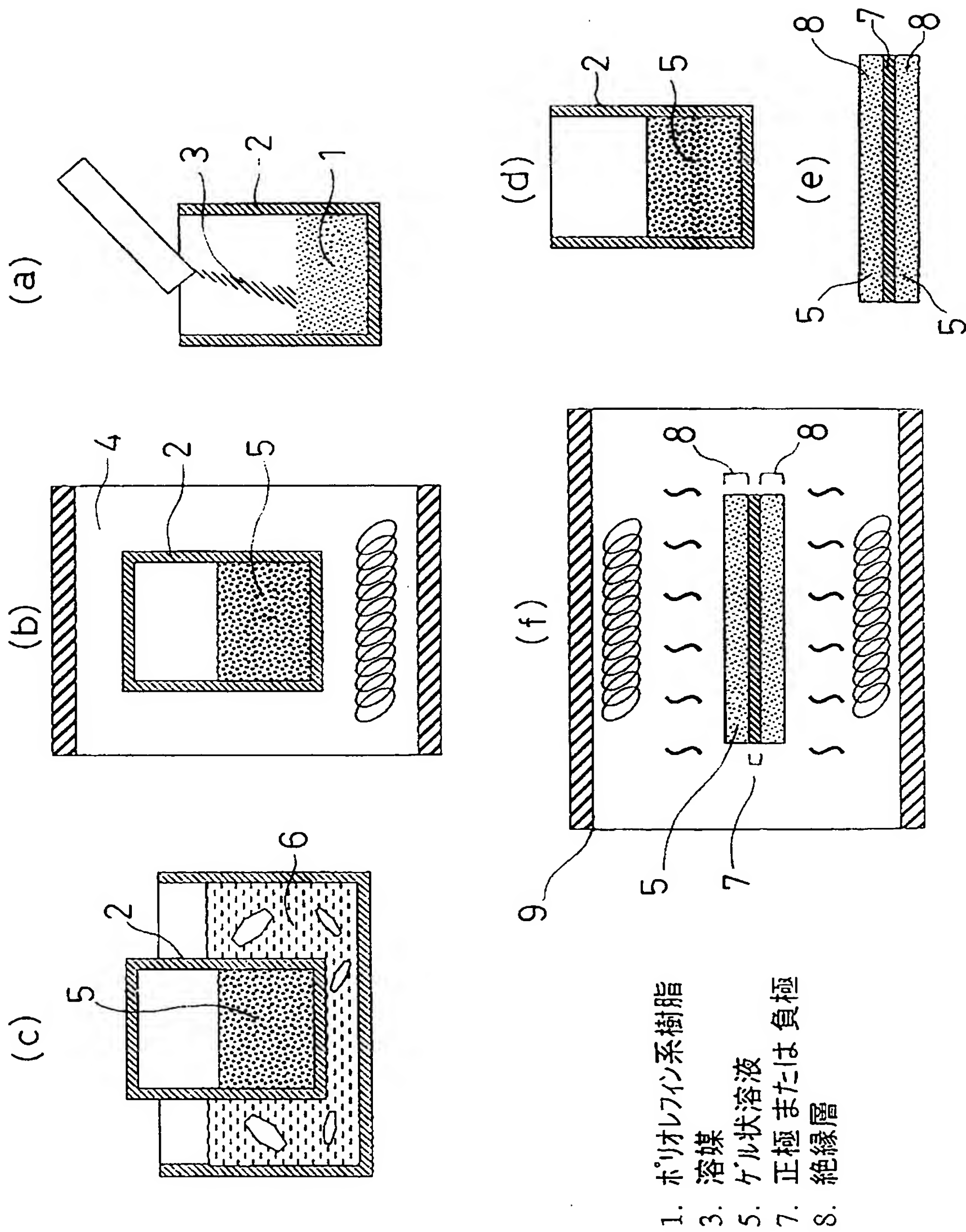
本発明の第 3 の実施の形態に係る電池用電極板の製造方法の手順を示すフローチャート。

【符号の説明】

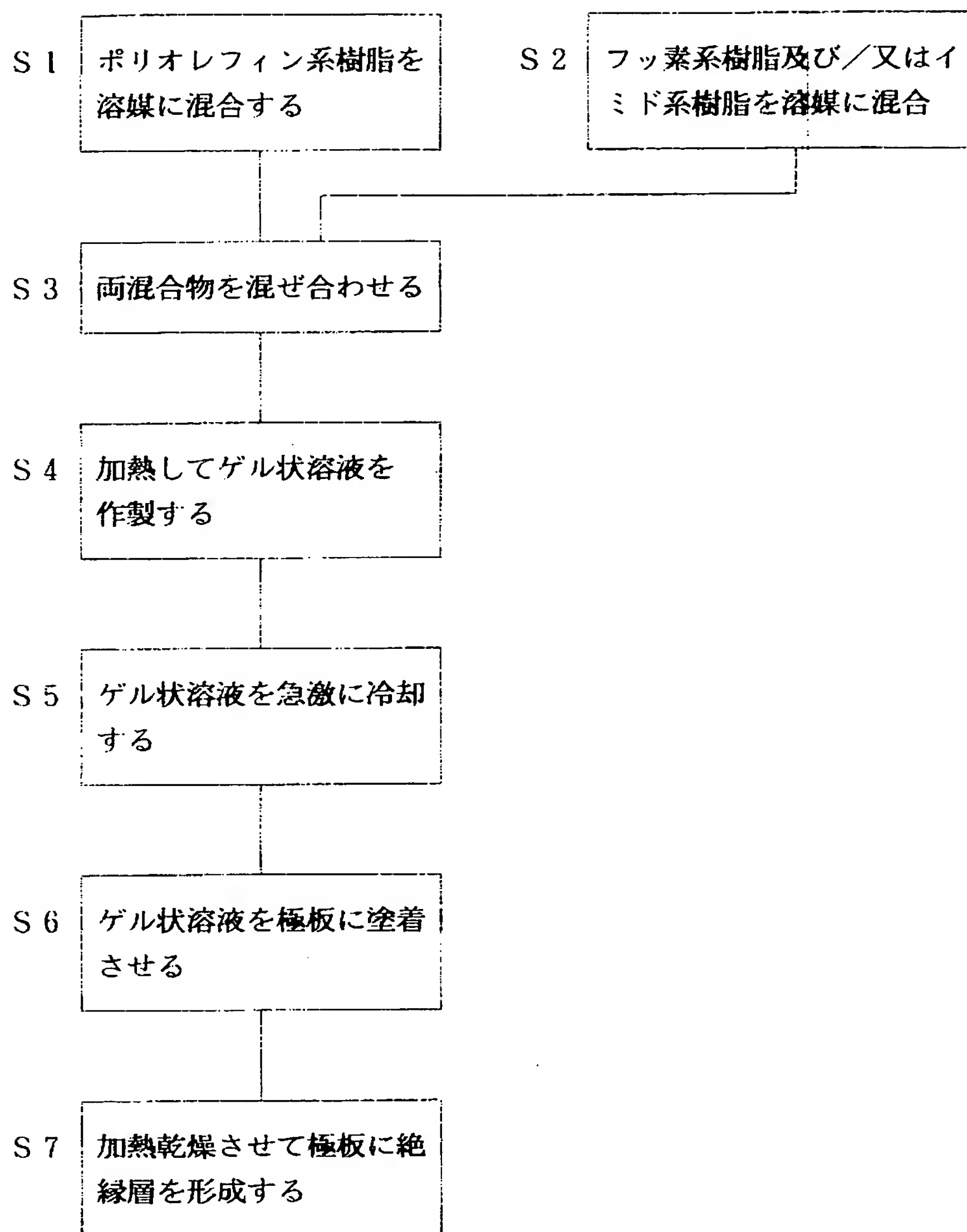
- 1 ポリオレフィン系樹脂
- 2 被加熱容器
- 3 溶媒
- 4 加熱室
- 5 ゲル状溶液
- 6 氷水
- 7 正極板または負極板
- 8 絶縁層
- 9 乾燥室

【書類名】 図面

【図 1】

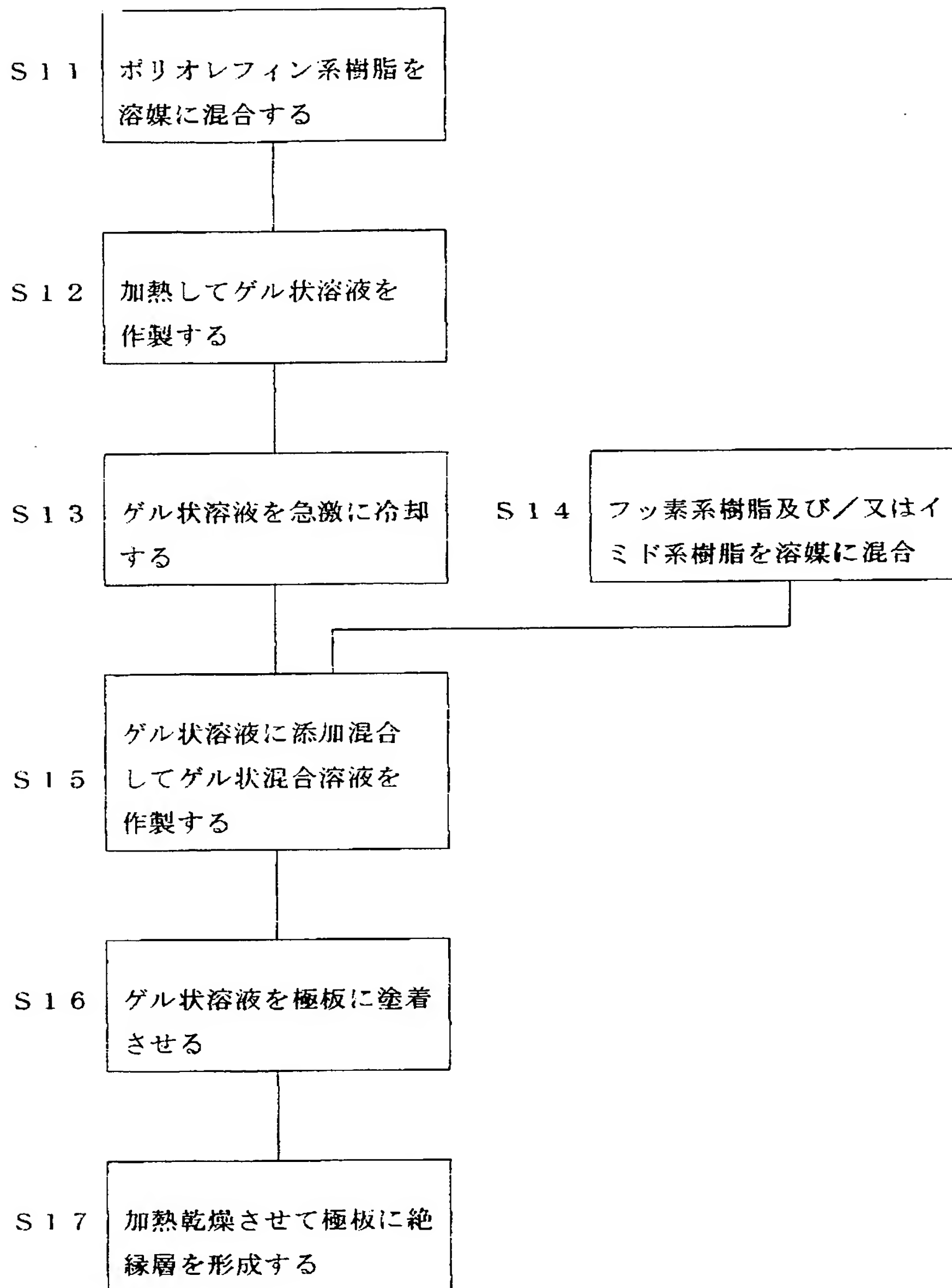


【図 2】





【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 正極板と負極板の間に存在する絶縁層の面積を、正極板または負極板と同一にすることにより、電極板の面積を広く設計できる電池用電極板の製造方法を提供する。

【解決手段】 正極板または負極板 7 の絶縁層 8 として用いるポリオレフィン系樹脂 1 に溶媒 3 を混合する工程と、前記ポリオレフィン系樹脂 1 と溶媒 3 との混合物を、ポリオレフィン系樹脂 1 の一部あるいは全体が熔融する温度で加熱し、全体として粘度の高いゲル化したゲル状溶液 5 を作製する工程と、ゲル状溶液 5 を正極板または負極板 7 の表面に塗布して絶縁層 8 を形成する工程と、絶縁層 8 を形成した正極板または負極板 7 を加熱する工程とを有している。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 1 - 1 4 1 5 1 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 5 8 2 1 ]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 8 日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地
氏 名	松下電器産業株式会社

VERIFICATION OF A TRANSLATION

I, the below named translator, hereby declare that:

My name and post office address are as stated below;

That I am knowledgeable in the English language and in the language in which the below identified application was filed, and that I believe the attached English translation of Japanese Patent Application No. 2001-141514 filed in Japan on 11th May 2001, is a true and complete translation.

Date: June 9, 2004

Name: Yoshito TAMURA

Signature: 

Address: 1101-1-407, Sawa, Kaizuka-shi

Osaka 597-0065 JAPAN

***ENGLISH TRANSLATION OF  
PRIORITY DOCUMENT***

**JAPANESE PATENT APPLICATION NO. 2001-141514**

**FILED ON 11TH MAY 2001**

[DOCUMENT]                      SPECIFICATION

[TITLE OF THE INVENTION]

BATTERY ELECTRODE PLATE, METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME,  
AND NONAQUEOUS-ELECTROLYTE RECHARGEABLE BATTERY USING THE SAME

[SCOPE OF CLAIMS]

[CLAIM 1] A method for manufacturing a battery electrode plate, comprising the steps of:

    mixing a solvent with a polyolefin resin for being used as an insulation layer of a positive electrode plate or negative electrode plate;

    preparing a gel-like solution that is a gelled solution as a whole having a high viscosity by heating the mixture of the polyolefin resin and the solvent at a temperature at which a part or the whole of the polyolefin resin melts;

    forming the insulation layer by coating the gel-like solution on a surface of the positive electrode plate or negative electrode plate; and

    drying the insulation layer by heating the positive electrode plate or negative electrode plate formed with the insulation layer.

[CLAIM 2] The method for manufacturing a battery electrode plate according to claim 1, wherein the gel-like solution is rapidly cooled, and after that it is coated on the positive electrode plate or negative electrode plate so that the electrode plate and the insulation layer are unitized.

[CLAIM 3] The method for manufacturing a battery electrode plate according to claim 1 or 2, wherein a heating temperature in the drying step is set at a temperature equal to or above a boiling point of the solvent in the gel-like solution, and at the same time, equal to or below a melting point of the polyolefin resin.

[CLAIM 4] The method for manufacturing a battery electrode plate according to any one of claims 1 to 3, wherein polyethylene is used as the insulation layer, the polyethylene is mixed with the solvent, and the mixture is heated up to a temperature at which the polyethylene is thoroughly uniformly dissolved so as to prepare the gel-like solution.

[CLAIM 5] The method for manufacturing a battery electrode plate according to claim 4, wherein the polyethylene used as the insulation layer is fibrous.

[CLAIM 6] A battery electrode plate prepared by the manufacturing method according to any one of claims 1 to 5.

[CLAIM 7] A nonaqueous-electrolyte rechargeable battery provided with the battery electrode plate according to claim 6.

[CLAIM 8] A method for manufacturing a battery electrode plate, comprising the steps of:

mixing a polyolefin resin with a solvent;

preparing a gel-like solution that is a gelled solution as a whole having a high viscosity by heating the mixture to a temperature at which a part or the whole of the polyolefin



resin melts;

adding a fluororesin and/or an imide resin to the polyolefin resin at any stage from the state where the polyolefin resin exists alone to the state of the gel-like solution;

coating the gel-like solution on a surface of a positive electrode plate or negative electrode plate; and

drying the gel-like solution to form the solution into an insulation layer of the positive electrode plate or negative electrode plate by heating the positive electrode plate or negative electrode plate coated with the gel-like solution.

[CLAIM 9] The method for manufacturing a battery electrode plate according to claim 8, wherein the fluororesin and/or the imide resin mixed with the solvent is added to the mixture of the polyolefin resin and the solvent.

[CLAIM 10] The method for manufacturing a battery electrode plate according to claim 8, wherein the fluororesin and/or the imide resin mixed with the solvent is added to the gel-like solution.

[CLAIM 11] The method for manufacturing a battery electrode plate according to claim 8, wherein the fluororesin and/or the imide resin is added to the polyolefin resin, and the mixture is mixed with the solvent.

[CLAIM 12] The method for manufacturing a battery electrode plate according to any one of claims 8 to 11,

wherein the gel-like solution is rapidly cooled, and after then is coated on the positive electrode plate or negative electrode plate.

[CLAIM 13] The method for manufacturing a battery electrode plate according to any one of claims 8 to 12, wherein a heating temperature in the drying step is set at a temperature equal to or above a boiling point of the solvent in the gel-like solution, and at the same time, equal to or below a melting point of the polyolefin resin.

[CLAIM 14] The method for manufacturing a battery electrode plate according to any one of claims 8 to 13, wherein polyethylene is used as the polyolefin resin.

[CLAIM 15] The method for manufacturing a battery electrode plate according to claim 14, wherein the polyethylene is fibrous.

[CLAIM 16] The method for manufacturing a battery electrode plate according to any one of claims 8 to 15, wherein polyvinylidene fluoride is used as the fluororesin.

[CLAIM 17] The method for manufacturing a battery electrode plate according to any one of claims 8 to 15, wherein polyimide resin is used as the imide resin.

[CLAIM 18] A battery electrode plate prepared by the manufacturing method according to any one of claims 8 to 17.

[CLAIM 19] A nonaqueous-electrolyte rechargeable battery provided with the battery electrode plate according to claim

18.

## [DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION]

[0001]

## [TECHNICAL FIELD OF THE INVENTION]

The present invention primarily relates to a method for manufacturing positive and negative electrodes of a nonaqueous-electrolyte rechargeable battery.

[0002]

## [DESCRIPTION OF PRIOR ARTS]

In recent years, there has been an increasing trend of electronic equipment, such as an audio-visual appliance or a personal computer, towards portable and cordless design, and demand for small and lightweight rechargeable batteries having high energy density has been growing. Among others, nonaqueous-electrolyte rechargeable batteries typified by lithium rechargeable batteries using lithium as an active material are particularly hoped for as batteries having a high voltage and a high energy density. A positive electrode plate, a negative electrode plate, and a separator of such nonaqueous-electrolyte rechargeable batteries are respectively formed independently, and a separator that generally occupies a largest area, a negative electrode plate, and a positive electrode plate, in that order, must be smaller in area. Consequently, there is an area that is occupied only by a separator. As a result, a portion of a separator that is not

involved in a battery capacity largely occupies a space in the battery, reducing discharge capacity per unit volume of battery. Additionally, a separator is made of polyethylene or polypropylene.

[0003]

Further, because a separator, a positive electrode plate, and a negative electrode plate respectively independently exist, a clearance is produced between the separator, and the positive electrode plate or the negative electrode plate. Gases produced by reactions between electrode plate surfaces and the electrolyte, etc. during charging and discharging accumulate in the clearance, deteriorating battery characteristics.

[0004]

Using heat-fusing and coating an insulation layer on an electrode plate as the present invention describes are known as methods for unitizing an electrode plate and a separator. As an example of using heat-fusing, manufacturing steps of polymer batteries will be explained (U.S. Patent No. 5460904). With these steps, a separator and an electrode plate are independently prepared and are unitized together by heat-fusing. Further, to make the separator a porous membrane, the steps include a step in which the separator is made to contain a plasticizer when forming a separator membrane, and the plasticizer is extracted after the heat-fusing. Accordingly,

the steps are very complex, inviting disadvantages such as lowering in productivity and rise in costs.

[0005]

On the other hand, examples of coating an insulation layer on an electrode plate are disclosed in Japanese Patent Laid-Open Publication Nos. 10-50348, 11-288741, and others. With a method disclosed in Japanese Patent Laid-Open Publication No. 10-50348, a polyethylene wax is heated and melted, and is coated on an electrode plate, and after that the coated layer is perforated with means such as a thermal head. It means that, with this method, the coated resin layer becomes a homogenized membrane in any case, and the layer must be perforated by some means or other to make it a porous membrane so that the layer functions as a separator. Further, in Japanese Patent Laid-Open Publication No. 11-288741, a typical polymer film forming method is disclosed, in which a polymer material is melted in a solvent, and the solution is coated on an electrode plate. However, because a solvent having an excellent dissolving ability for a polyolefin resin such as polyethylene is not available, preparing an insulation layer membrane with such a common method is extremely difficult. Therefore, in this Patent Publication as well, polyolefin resins are not referred to as a polymer material.

[0006]

[PROBLEMS TO BE SOLVED BY THE INVENTION]

The present invention has been made in light of the conventional problems described above, and an object of the invention is to provide a method for manufacturing a battery electrode plate in which the electrode plate uses as a separator a polyolefin resin such as polyethylene, which is a material relatively low in costs and is stable for use in a battery, a positive electrode plate or a negative electrode plate is unitized with an insulation layer through the coating of the polyolefin resin on the positive electrode plate or the negative electrode plate. Thus the volume of a separator in the space within a battery is minimized, and interfacial bonding between the positive electrode plate or the negative electrode plate and the insulation layer is improved, thereby enhancing battery characteristics.

[0007]

[MEANS FOR SOLVING THE PROBLEMS]

In order to achieve the object described above, a method for manufacturing a battery electrode plate according to a first aspect of the invention includes the steps of: mixing a solvent with a polyolefin resin used as an insulation layer of a positive electrode plate or negative electrode plate; preparing a gel-like solution, or a gelled solution as a whole having a high viscosity, by heating the mixture of the polyolefin resin and the solvent at a temperature at which a part or the whole of the polyolefin melts; forming an

insulation layer by coating the gel-like solution on a surface of the positive electrode plate or negative electrode plate; and drying it by heating the positive electrode plate or negative electrode plate formed with the insulation layer.

[0008]

In this method for manufacturing a battery electrode plate, the insulation layer that corresponds to a separator and the positive electrode plate or negative electrode plate are made equal in area, as comparing to the conventional battery in which a separator occupies the largest area. Thereby, a portion conventionally occupied only by a separator is utilized, so that discharge capacity per unit volume of battery is improved.

[0009]

At the same time, since the insulation layer and the positive electrode plate or the negative electrode plate are unitized together, better interfacial bonding is provided in comparison with a conventional separator, so that battery characteristics is improved.

[0010]

In the aforementioned invention, it is desirable to coat the positive electrode plate or negative electrode plate with the gel-like solution which is prepared by heating at predetermined temperature and then cooled down to equal or lower than room temperature, for example, from 30°C to -173°C



(the temperature difference should preferably be equal or more than 100°C). According to the aforementioned process, the gelled state of polyolefin resin is made uniform and the gel-like solution with equal quality is obtained, while the gel-like solution would have uneven quality depending on a temperature history such as cooling time or temperature difference during the cooling process when the gel-like solution is gradually cooled. Consequently, productivity is increased when the method is put to practical use, and temperature setting in a drying process is facilitated.

[0011]

Also, it is preferable to set the temperature of the drying process equal or higher than a boiling point of a solvent in the gel-like solution, and at the same time, equal or lower than a melting point of polyolefin resin. With this temperature setting, a part of polyolefin resin melts out and precipitates on and near the surface of the polyolefin resin. Then the precipitated resins bond together to become porous insulation layers for positive and negative electrode plate. Additionally, a configuration of a heat treatment system will become simple.

[0012]

Further, in this invention, it is acknowledged that the most preferable type of electrode plate is prepared when polyethylene is used as an insulation layer and the gel-like

solution is prepared by heating a solvent including the polyethylene at the temperature enough to evenly melt the polyethylene, i.e., 30°C to 140°C.

[0013]

Additionally, when polyethylene used as an insulation layer is fibrous, bonding ability with positive electrode plate or negative electrode plate would be improved and more preferable result is obtained.

[0014]

A battery manufactured by the aforementioned manufacturing method will have larger electrode plate area as compared to the conventional model. Consequently, active material is contained in a space which is used to be occupied by a separator, and electric discharging capacity per volume of the battery is improved.

[0015]

Further, a method for manufacturing battery electrode plate according to a second aspect of the invention includes the steps of: mixing a polyolefin resin with a solvent; preparing a gel-like solution, or a gelled solution as a whole having high viscosity, by heating the mixture at a temperature where a part or the whole of the polyolefin melts; adding a fluororesin and/or an imide resin to the polyolefin resin at any stage between the state where the polyolefin resin exists alone and the state of the gel-like solution; coating the gel-

like solution on a surface of a positive electrode plate or negative electrode plate; and drying it by heating the positive electrode plate or the negative electrode plate coated with the gel-like solution to form the gel-like solution into an insulation layer on the positive electrode plate or negative electrode plate.

[0016]

According to the method for manufacturing an electrode plate according to the second aspect of the invention, heat resistance of the insulation layer formed mainly from a polyolefin resin is improved. Among different resins, a polyolefin resin has a lower melting temperature. When a battery using a polyolefin resin is exposed to an environment of high temperatures exceeding a melting temperature of a polyolefin resin due to users' mishandling, the polyolefin resin may melt to deform and drop. However, the added fluoro-resin and/or imide resin having a higher melting temperature provides a state in which particles of resins are connected together, and fluoro-resin and/or imide resin that is not melted prevents deformation and drop of the polyolefin resin.

[0017]

As the method to add the fluoro-resin and/or imide resin to the polyolefin resin of the second aspect of the invention, any of a method to add the fluoro-resin and/or the imide resin

mixed with the solvent to the mixture of the polyolefin resin, a method to add the fluororesin and/or the imide resin mixed with the solvent to the gel-like solution, or a method to add the fluororesin and/or the imide resin to the polyolefin resin and then the mix the mixture with the solvent is applied.

[0018]

Also, in the second aspect of the invention, it is preferable to coat the positive electrode plate or negative electrode plate with the gel-like solution which is prepared by heating and then rapidly cooled down. With such configuration, the gel-like solution with equal quality is obtained, and the temperature setting in a drying process is facilitated.

[0019]

Additionally, it is preferable to set the heating temperature of the drying process equal or higher than a boiling point of a solvent in the gel-like solution, and at the same time, equal or lower than a melting point of the polyolefin resin. Such configuration is advantageous to form a porous layer which is required to prepare the insulation layer.

[0020]

Additionally, polyethylene used as polyolefin resin is suitable for forming the insulation layer. Particularly, when the polyethylene is fibrous, bonding ability with the positive electrode plate or negative electrode plate is improved. Thus

more preferable configuration is obtained.

[0021]

Also, it is preferable to use polyvinylidene fluoride as the fluororesin, and polyimide resin as the imide resin.

[0022]

Battery electrode plates manufactured by the manufacturing method according to the second aspect of the present invention have higher heat resistance. Accordingly, a non-aqueous electrolyte rechargeable battery comprising such battery electrode plates has good safety against being exposed to extraordinary temperature by misuse or improper storage by users.

[0023]

[DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS]

Preferred embodiments of the invention will be described hereinafter referring the drawings.

[0024]

Fig. 1 orderly and schematically illustrates each of manufacturing steps for realizing a manufacturing method for a battery electrode plate according to the invention. In the step in Fig. 1(a), fibrous polyethylene powder is put in a vessel 2 for heating as a polyolefin resin 1 necessary for preparing a gel-like solution 5 used as an insulation layer, and any one of toluene, decalin, tetrachloroethane, xylene, dichlorobenzene or N-methylpyrrolidone is put as a solvent 3

in the vessel 2. At this time, in the vessel 2, the polyolefin resin 1 is not dissolved in the solvent 3, but it is only mixed with it. Polyethylene that is used as the polyolefin resin 1 is inactive in the solvent 3 because it has low water- and oil-repellency, and has excellent chemical resistance.

[0025]

Next, as shown in Fig. 1(b), the vessel 2 in a glass-sealed state is received in a heating chamber 4, and is heated so that the polyolefin resin 1 and solvent 3 inside the vessel reach a predetermined temperature. Here the melting point of the polyolefin resin 1 is lowered because of the solvent 3, so that the predetermined temperature is set at a temperature which is equal to or below a melting point of the polyolefin resin 1, and at the same time, equal to a temperature at which a part or the whole of the polyolefin resin 1 melts. The predetermined temperature is most preferably 140°C when the polyolefin resin 1 is polyethylene. Thus a part or the whole of the polyethylene as the polyolefin resin 1 melts out in the solvent 3, gelled in a solution state as a whole having a high viscosity, and thus a gel-like solution 5 is prepared.

[0026]

Next, the gel-like solution 5 is, as shown in Fig. 1(c) for example, cooled so that the temperature rapidly lowers to a temperature of almost 0°C by rapid-cooling means such as the immersion of the vessel 2 in water 6 with ice. When the gel-

like solution 5 is rapidly cooled as described above, the gelled state of polyethylene when cooled is made uniform, and the gel-like solution 5 is obtainable, with equal quality and with good reproducibility. Productivity is therefore increased when the method is put to practical use, and temperature setting in a drying step that will be described below is facilitated. Contrary to this, when the gel-like solution 5 is gradually cooled, the gel-like solution 5 has uneven quality depending on a temperature history such as cooling time or temperature differences during the cooling step.

[0027]

The gel-like solution 5 is, as shown in Fig. 1(d), once brought to a room temperature, and then, as shown in Fig. 1(e), coated under pressure on the surfaces of both sides of the positive electrode plate or negative electrode plate 7 with a predetermined thickness to form insulation layers 8.

[0028]

Next, the positive electrode plate or negative electrode plate 7 formed with the insulation layers 8 is, as shown in Fig. 1(f), received in a drying chamber 9 for heating. At this time, the drying chamber 9 is set at a temperature that is equal to or higher than a boiling point of a solvent in the gel-like solution 5, and at the same time, equal to or lower than a melting point of the polyolefin resin 1. As the gel-like solution 5 is heated with the temperature described above,

the solvent contained in the gel-like solution 5 evaporates and scatters, causing a part of polyolefin resin to melt out and precipitate on and near the surface of the polyolefin resin 1. The precipitated resins bond together to become porous, so that the insulation layers 8 that are porous are formed. Finally, the electrode plate is stamped or cut in predetermined dimensions to make a desired battery electrode plate.

[0029]

In an electrode plate obtained through the steps described above, a positive electrode plate or a negative electrode plate is unitized with the insulation layers 8 that correspond to a separator. Consequently, a larger electrode plate area is made available, and discharge capacity per unit volume of battery is improved.

[0030]

Further, because interfacial bonding ability between an insulation layer and a positive electrode plate or negative electrode plate is improved, so that battery characteristics are improved.

[0031]

The embodiment described above is a case of an example where polyethylene is used as the polyolefin resin 1. However, the same effect can be obtained by the selection of an appropriate solvent that can be gelled when a polyolefinic



material having crystalline structure other than polyethylene, such as polypropylene, polymethylpentene or polybutene, is used as the polyolefin resin 1.

[0032]

Examples of manufacturing methods that the present inventors tested and the preferred results were achieved will be described below.

[0033]

(EXAMPLE 1)

High density polyethylene powder as the polyolefin resin 1 and dichlorobenzene as the solvent 3 were mixed, and the mixture was heated until the whole mixture reached a temperature of 115°C to prepare the gel-like solution 5 having a state where only the surface of the polyethylene was viscous. The high density polyethylene powder used has a density of 0.94 g/cm<sup>3</sup> and a molecular weight of 125000. After rapidly cooling the gel-like solution 5 to 0°C, it was coated on a negative electrode plate with graphite as an active material. The electrode plate was dried and then cut to obtain a negative electrode plate for a lithium rechargeable battery. LiCoO<sub>2</sub> was used as an active material of the positive electrode plate.

[0034]

A battery prepared with the electrode plates described above had better discharge capacity per unit volume of battery

than batteries using a common separator, and it also showed excellent high load characteristics.

[0035]

Each of the examples described below is achieved by the change of a part of the example 1 described above. Only parts that were changed from the example 1 will be described below for descriptions of each example.

[0036]

(EXAMPLE 2)

Tetralin was used as the solvent 3, and the mixture of this solvent 3 and polyethylene powder was heated until the whole mixture reached a temperature of 105°C.

[0037]

(EXAMPLE 3)

Decalin was used as the solvent 3, and the mixture of this solvent 3 and polyethylene powder was heated until the whole mixture reached a temperature of 110°C.

[0038]

(EXAMPLE 4)

Low density polyethylene powder was used as the polyolefin resin 1. The mixture of the low density polyethylene powder and the solvent 3 was heated until the whole mixture reached a temperature of 90°C. The low density polyethylene powder has a density of 0.92 g/cm<sup>3</sup> and a molecular weight of 115000. In this example, the gel-like solution 5 was

able to be obtained at a temperature of 90°C, a relatively low temperature, when low density polyethylene was used; the method may therefore be advantageous when practically used in the industry.

[0039]

(EXAMPLE 5)

Polypropylene powder (melting point from 158 to 160°C) was used as the polyolefin resin 1, and the mixture of this polypropylene powder and the solvent 3 was heated until the whole mixture reached a temperature of 140°C.

[0040]

(EXAMPLE 6)

Polymethylpentene powder was used as the polyolefin resin 1, and the mixture of this polymethylpentene powder and the solvent 3 was heated until the whole mixture reached a temperature of 150°C.

[0041]

(EXAMPLE 7)

Polybutene powder (melting point from 126 to 128°C) was used as the polyolefin resin 1, and the mixture of this polybutene powder and the solvent 3 was heated until the whole mixture reached a temperature of 120°C.

[0042]

(EXAMPLE 8)

The gel-like solution 5 is coated on a positive electrode

plate or negative electrode plate with  $\text{LiCoO}_2$  as an active material.

[0043]

In nonaqueous-electrolyte rechargeable batteries using a battery electrode plate obtained by each of the examples described above, it was also confirmed that desired charge-discharge cycle life was secured, excellent storage characteristics were obtained, and also discharge capacity was improved. Further, any battery obtained by each of the examples described above is prepared at costs lower than those of batteries using separators of polyethylene.

[0044]

It is unpredictable that in what sort of environment a battery would be exposed once a battery was supplied to users. For example, when portable electronic equipment installed with a battery is placed nearby heating equipment, a heater or a fire, the battery will be exposed to extraordinary high temperatures. Even in such a case, it is also demanded to secure safety so that the battery does not explode or ignite, and UL standards set as guidelines for such demand define stringent safety requirements. Environment tests defined in "UL safety standard for batteries of household and commercial use (UL2054)" include a heating test, which requires that a battery should not explode or ignite even when environment temperature of a battery is raised to a temperature of  $150 \pm 2^\circ\text{C}$

and this temperature is kept for 10 minutes. In order to secure safety of such a battery after having been left for relatively long hours under a high temperature environment, improvement of heat resistance of the insulation layer 8 is essential.

[0045]

In each of second and third embodiments of the present invention, a fluororesin and/or an imide resin is added to the polyolefin resin described in the first embodiment in order to form an insulation layer having high heat resistance, and nonaqueous-electrolyte rechargeable batteries that satisfy the heating test defined in the UL safety standard are constituted with the methods in the embodiments.

[0046]

A method for manufacturing a battery electrode plate according to the second and third embodiments will be described below. In the second and third embodiments, steps of the manufacturing methods are shown in flow charts, in which a step constitution for executing steps such as mixing, heating, cooling, and drying are common to the states shown in Fig. 1 for the first embodiment.

[0047]

Fig. 2 is a flow chart showing manufacturing steps of a battery electrode plate according to the second embodiment. First, in a first step (S1), the polyolefin resin is mixed

with the solvent. More specifically, powder-like polyethylene, polypropylene or the like, or more preferably, these materials in fibrous powder can be adopted as the polyolefin resin, and toluene, N-methylpyrrolidone or the like can be adopted as the solvent. Here in the first step (S1), a combination of fibrous polyethylene powder and N-methylpyrrolidone were adopted. This step is common to the step shown in Fig. 1(a) for the first embodiment.

[0048]

Further, in a second step (S2), the solvent is mixed with a powder-like fluororesin and/or imide resin. More specifically, a combination of polyvinylidene fluoride as a fluororesin and N-methylpyrrolidone as the solvent, and a combination of polyimide as an imide resin and acetone as the solvent can be applied. What is suited as the solvent in the combinations is such that it melts a part of or the whole of resin, and its kind is not particularly limited. Here, polyvinylidene fluoride as a fluororesin and N-methylpyrrolidone as the solvent are adopted to prepare a mixture in which the surface of the polyvinylidene fluoride is melted by the N-methylpyrrolidone. An adding ratio of a fluororesin and/or imide resin to a polyolefin resin is 5% or more, and more preferably 10% or more, of the polyolefin resin. Further, either of the steps 1 and 2 (S1 and S2) may be conducted first or they may be conducted in parallel.

[0049]

Next, in a third step (S3), the mixture of a fluororesin and/or imide resin and the solvent prepared in the second step is mixed with the mixture of the polyolefin resin and the solvent prepared in the first step described above, so that a mixture of the two is prepared. In the mixture of the two, polyethylene is in a state in which it is only mixed with N-methylpyrrolidone without melting into it, and polyvinylidene fluoride is mixed in a state in which its surface is melted.

[0050]

Next, in a step 4 (S4), the mixture of the two kinds is heated up to a temperature equal to or below a melting point of the polyolefin resin, and at the same time, equal to a temperature at which a part or the whole of the polyolefin resin melts. Here, because the polyolefin resin is polyethylene, 140°C is the most preferable temperature. When heated, a part or the whole of the polyethylene melts out into the solvent, and the polyvinylidene fluoride having a melted surface is mixed into the solution to become the gel-like solution, a gelled solution as a whole having a high viscosity.

[0051]

Next, in a fifth step (S5), the gel-like solution is cooled so that its temperature rapidly lowers to a temperature of almost 0°C. When a gel-like solution is rapidly cooled as described above, the gelled state of polyethylene when cooled

is homogenized, and a gel-like solution is obtainable, with equal quality and with good reproducibility. This enhances productivity when the method is put to practical use, and facilitates temperature setting in a drying step that will be described below.

[0052]

Next, in a sixth step (S6), after once brought to a room temperature, the gel-like solution is coated under pressure on the surfaces of the both sides of the positive electrode plate or negative electrode plate 7 with a predetermined thickness.

Next, a drying step is executed in a seventh step (S7), in which the positive electrode plate or negative electrode plate 7 coated with the gel-like solution is heated. The heating temperature at this time is set at a temperature equal to or more than a boiling point of a solvent in the gel-like solution, and at the same time, equal to or below a melting point of the polyolefin resin. In the gel-like solution, when the positive electrode plate or negative electrode plate is heated with the temperature described above, the solvent contained in the gel-like solution evaporates and scatters, causing a part of polyolefin resin to solve out and precipitate on and near the surface of the polyolefin resin. The precipitated resins are bonded together to become porous, so that a porous insulation layer is formed.

[0053]



When heated this way, the solvent evaporates and scatters to form the insulation layer, a solid state of the polyolefin resin containing a fluororesin and/or an imide resin, is formed on the positive electrode plate or negative electrode plate. Then, a desired battery electrode plate is obtained by the stamping or cutting of this electrode plate.

[0054]

The electrode plate obtained by the steps described above has the positive electrode plate or negative electrode plate unitized with the insulation layer that corresponds to a separator. Consequently, the area of electrode plate is made larger and discharge capacity per unit volume of battery is improved. Further, interfacial bonding ability between the positive electrode plate or negative electrode plate and the insulation layer is improved, so that battery characteristics are enhanced.

[0055]

Further, because a fluororesin and/or an imide resin is added to the polyolefin resin in the electrode plate prepared in the second embodiment, heat resistance is improved. Accordingly, safety of a battery produced with this electrode is secured when the battery is exposed to high temperatures. It means that the polyolefin resin of which at least the surface is melted, and a fluororesin and/or an imide resin is in a state connected together at respective melted parts.

Therefore, even in a state where a battery is exposed to a high environment temperature and the temperature exceeds a melting temperature of the polyolefin resin to melt it, the connection between the polyolefin resin 1 and the fluororesin and/or the imide resin having high melting temperature obstructs a flow of the insulation layer 8 caused by melting, so that internal short-circuiting or the like caused by the flow of the insulation layer is prevented.

[0056]

In the second embodiment described above, when adding a fluororesin and/or an imide resin to the polyolefin resin, the resins are first respectively mixed with the solvent, and then the respective mixtures are mixed together. However, the gel-like solution in which a fluororesin and/or an imide resin is added to the polyolefin resin may be prepared in such a manner that respective resins in a powder state are first mixed together, and then the mixture is mixed with the solvent.

[0057]

Next, a method for manufacturing a battery electrode plate according to the third embodiment will be described below referring to the flow chart in Fig. 3. With regard to steps common to those in the first and second embodiments, only a brief description will be given.

[0058]

In Fig. 3, procedures from a first step (S11) through a

third step (S13) are the same as those in the first embodiment. The polyolefin resin is mixed with the solvent (S11), and the mixture is heated so as to melt a part or the whole of the polyolefin resin to prepare the gel-like solution (S12). After then, the gel-like solution is rapidly cooled to stabilize its quality (S13).

[0059]

Next, a fluororesin and/or an imide resin is mixed with the solvent (S14). As described above, the solvent adopted is such that it melts a part or the whole of the fluororesin and/or the imide resin, and in the mixture obtained, at least the surfaces of the fluororesin and/or the imide resin are melted in the solvent.

[0060]

Next, the mixture is added and mixed with the gel-like solution to prepare a gel-like mixture solution (S15). In the gel-like solution, a part or the whole of the polyolefin resin is melted in the solvent by the heating in the second step, while a part or the whole of the fluororesin and/or the imide resin added in the gel-like solution is also melted in the solvent. Consequently, when the mixing for preparing the gel-like mixture solution is made, the solution in which the melted portions are connected together is prepared.

[0061]

Next, the gel-like mixture solution is coated on the

positive electrode plate or negative electrode plate with a predetermined thickness (S16). Then the positive electrode plate or negative electrode plate is heated in a drying step to evaporate the solvent from the coated gel-like mixture solution, so that a porous insulation layer is prepared (S17). The solvent scatters by the heating, and the insulation layer is formed on the positive or negative electrode plate that is the polyolefin resin, containing the fluororesin and/or imide resin, in a solid state. Then, by stamping or cutting of the electrode plate, a desired battery electrode plate is obtained.

[0062]

In the electrode plate produced by the third embodiment described above, a fluororesin and/or an imide resin is added to the polyolefin resin in the same way as the second embodiment. Consequently, heat resistance is improved and safety is secured when a battery using this electrode plate is exposed to high temperatures.

[0063]

#### [EFFECTS OF THE INVENTION]

According to the aforementioned manufacturing method of the battery, discharge capacity per unit volume of the battery is enhanced since electrode plate area is made larger, and battery characteristics such as cycle characteristics is improved since a bonding between a positive electrode plate or negative electrode plate and a surface of an insulation layer

that corresponds to a conventional separator is improved.

[BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS]

Fig.1 schematically illustrates the manufacturing steps of a battery electrode plate according to a first embodiment of the invention.

Fig.2 is a flow chart showing procedures of the manufacturing steps of a battery electrode plate according to a second embodiment of the invention.

Fig.3 is a flow chart showing procedures of the manufacturing steps of a battery electrode plate according to a third embodiment of the invention.

[DESCRIPTION OF THE REFERENCE NUMERALS]

- 1 Polyolefin Resin
- 2 Vessel
- 3 Solvent
- 4 Heating Chamber
- 5 Gel-like Solution
- 6 Ice Water
- 7 Positive/Negative Electrode Plate
- 8 Insulation Layers
- 9 Drying Chamber

[DOCUMENT] ABSTRACT

[ABSTRACT]

[OBJECT] To provide a manufacturing method of a battery electrode which is capable of designing an area of an electrode plate larger, by providing an area of an insulation layer interposed between a positive electrode plate and a negative electrode plate same as an area of the positive electrode plate or negative electrode plate.

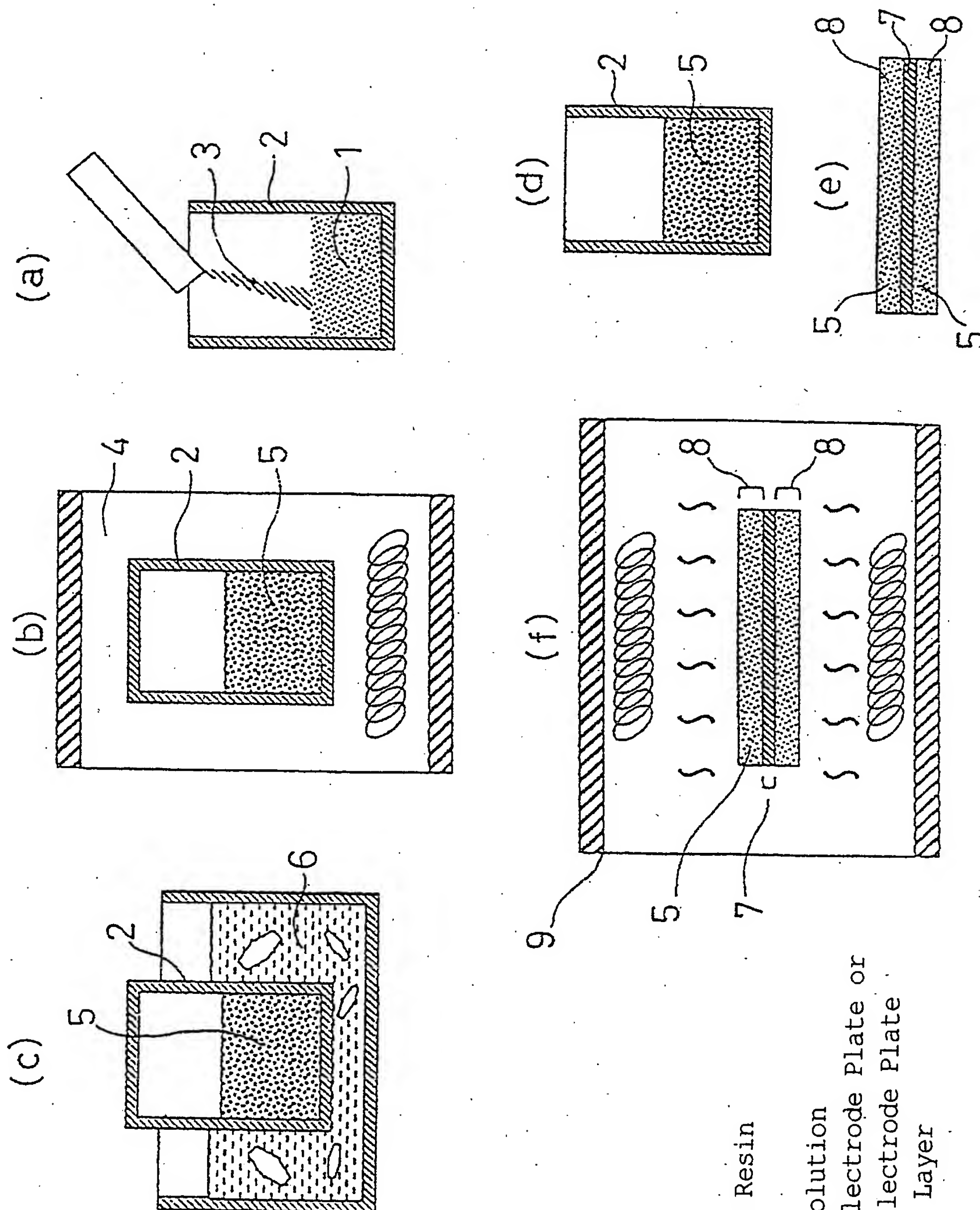
[SOLUTION]

A manufacturing method comprises the steps of: mixing a solvent 3 with a polyolefin resin 1 for being used as an insulation layer 8 of a positive electrode plate or negative electrode plate 7; preparing a gel-like solution 5 that is a gelled solution as a whole having a high viscosity by heating the mixture of the polyolefin resin 1 and the solvent 3 at a temperature at which a part or the whole of the polyolefin resin 1 melts; forming the insulation layer 8 by coating the gel-like solution 5 on a surface of the positive electrode plate or negative electrode plate 7; and heating the positive electrode plate or negative electrode plate 7 formed with the insulation layer 8.

[DRAWING] Figure 1

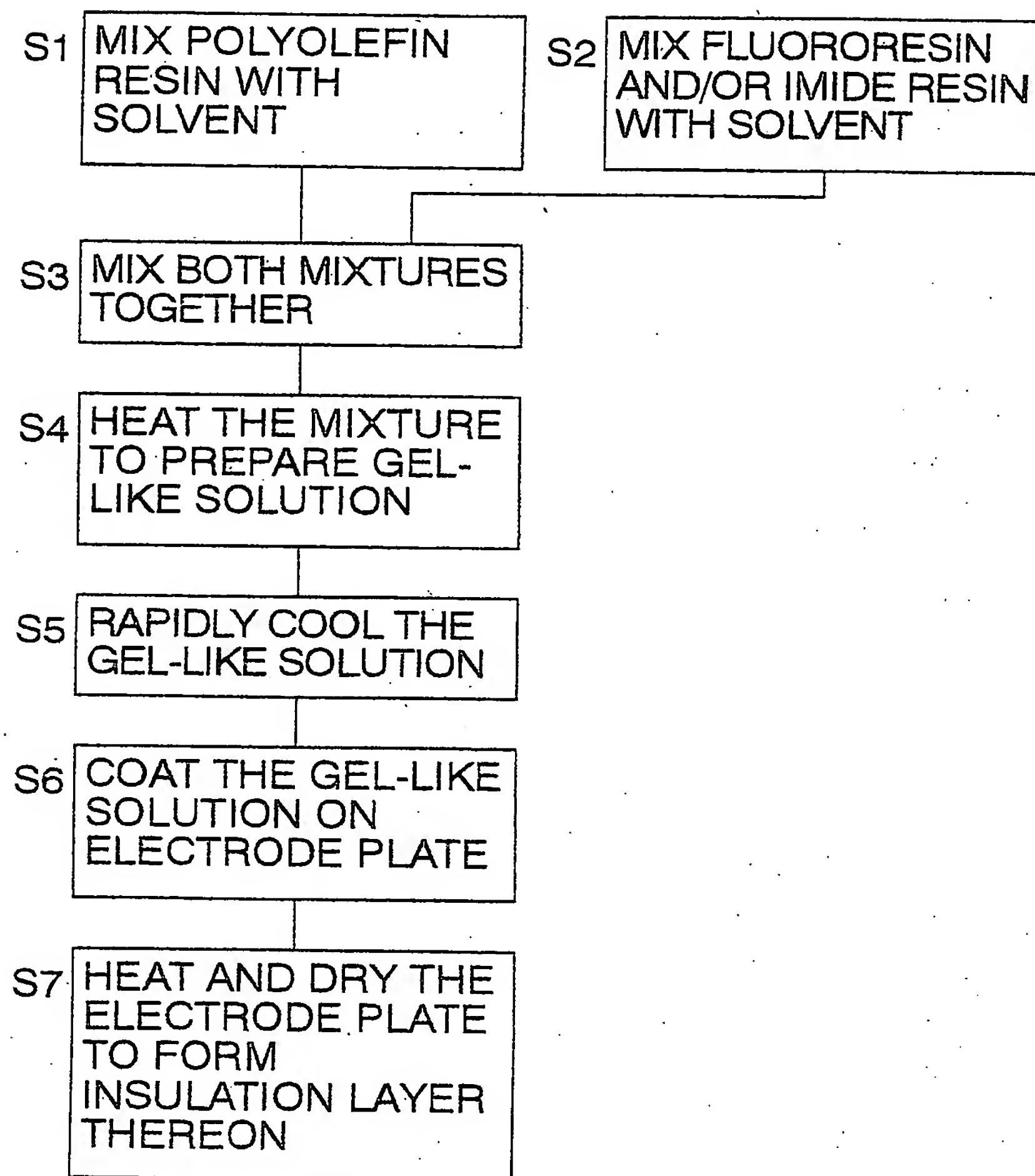
[Document] Drawing

[Fig. 1]



1. Polyolefin Resin
3. Solvent
5. Gel-like Solution
7. Positive Electrode Plate or Negative Electrode Plate
8. Insulation Layer

[Fig. 2]





[Fig. 3]

